

PRODUCTION OF WATER ABSORBING POLYMER

Patent Number: JP3066703
Publication date: 1991-03-22
Inventor(s): MORI YOSHIKAZU; others: 03
Applicant(s): TOAGOSEI CHEM IND CO LTD
Requested Patent: ☐ JP3066703
Application Number: JP19890202508 19890804
Priority Number(s):
IPC Classification: C08F2/10; C08F2/00; C08F20/04
EC Classification:
Equivalents: JP2679280B2

Abstract

PURPOSE: To obtain the subject polymer according to continuous polymerization with excellent productivity and good operating efficiency by specifying a method for mixing an aqueous solution of a monomer with a catalyst.

CONSTITUTION: A catalyst (solution) is initially added to an aqueous solution of a monomer consisting essentially of an α , β -unsaturated carboxylic acid (salt) which is a raw material in a feed pipe for feeding the aforementioned aqueous solution of the monomer to a polymerization reactor at a flow velocity of 0.25-4 times based on that of the above-mentioned aqueous solution in the feed pipe. The resultant mixture of the aforementioned aqueous solution of the monomer with the catalyst (solution) prepared in the aforementioned step is subsequently fed to the polymerization reactor to continuously carry out polymerization. Thereby, the objective polymer is obtained. Furthermore, an aqueous solution containing ≥ 20 wt.% acrylic acid and alkali metal acrylate at (0-80):(20-10) molar ratio of the acrylic acid to the alkali metal acrylate is preferred as the aqueous solution of the monomer.

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 2/10			C 0 8 F 2/10	
2/00			2/00	A
20/04		7824-4 J	20/04	

請求項の数 2 (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平1-202508	(73)特許権者	999999999 東亜合成株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号
(22)出願日	平成1年(1989)8月4日	(72)発明者	森 義和 愛知県名古屋市港区昭和町17番地の23 東亜合成化学工業株式会社名古屋工場内
(65)公開番号	特開平3-66703	(72)発明者	小山 昌三 愛知県名古屋市港区昭和町17番地の23 東亜合成化学工業株式会社名古屋工場内
(43)公開日	平成3年(1991)3月22日	(72)発明者	岡田 稔 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜合成化学工業株式会社研究所内
		(72)発明者	榊原 秀紀 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜合成化学工業株式会社研究所内
		審査官	杉原 進

(54)【発明の名称】 吸水性ポリマーの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその塩を主体とする単量体水溶液の重合反応器への供給管中の該単量体水溶液に該単量体水溶液の供給管における流速の0.25～4倍の流速で触媒又は触媒溶液を添加して得られた混合物を重合反応器へ供給して連続重合することを特徴とする吸水性ポリマーの製造方法。

【請求項2】 加圧により水性媒体の沸騰を防止しつつ連続重合することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の吸水性ポリマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

(イ) 発明の目的

「産業上の利用分野」

本発明は吸水性ポリマーの新規な製造法に関するものであり、該吸水性ポリマーは生理用品、おむつ、使い捨て

て雑巾等の衛生用品や保水剤等の農園芸用品として使用されている他、汚泥の凝固、建材の結露防止、油類の脱水等の用途にも用いられているものでもあり、本発明は、それら各種の業界および吸水性ポリマーを製造する化学業界において広く利用されるものである。

「従来の技術」

従来吸水性ポリマーとしては、カルボキシメチルセルロース架橋物、ポリオキシエチレン架橋物、澱粉-アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、澱粉-アクリル酸グラフト共重合体、アクリル酸塩重合体架橋物、アクリル酸塩系共重合体架橋物等が知られている。

これらの内、アクリル酸塩重合体架橋物及びアクリル酸塩系共重合体架橋物は吸水能、保水能及び品質安定性等を満足し得るものであるが、その重合方法には種々の問題点がある。

即ち、アクリル酸塩重合体架橋物又はアクリル酸塩系共重合体架橋物等の製造法として、水溶液重合、逆相乳化重合、逆相懸濁重合等の各種重合方法が採用されているが、これらの方法の何れも下記の様な問題点を有している。

例えば、逆相乳化重合、逆相懸濁重合等の場合は、重合工程に有機溶媒を用いることが必須であるが、有機溶媒の使用は、突発的重合や重合温度管理のミス等の発生により、反応系の温度や圧力が異常に上昇し爆発、火災を招く危険性あるいは作業環境の悪化等の問題がある。

一方、水溶液重合の場合は、反応制御が容易な点からバッチ式で熱重合させる方法が主流であるが、収量の向上を目的として、高濃度の単量体水溶液を重合させようとすると、重合反応は、烈しく進行し、反応熱によって系の温度は急激に上昇して沸騰状態になり、水蒸気の放出が妨げられるため、反応が暴走してゲルにポップコーン現象が発生する。更に、溶液の粘度上昇によって、重合速度が著しく増大するゲル効果現象も加わり、温度制御が一層困難で、好ましい品質の製品が得られ難くなる。又、製品の取り出し等の作業性も著しく劣る様になる。

この問題点の解消、即ち反応の温度制御を容易にするため比較的低温度で重合反応させるという方法も考えられているが、その方法では反応時間が長くなるため生産効率が低いという欠点が生ずる。

一方、こうした生産性の問題を解決すべく、比較的高濃度の単量体水溶液をあらかじめ加温しておき、これに触媒を添加して外部加熱を行うことなく、エンドレスベルト上等で連続的に重合させると共に水分を気化させるという、乾燥工程をも要しないという生産効率の高い製造方法も提案されているが、この方法においては、生産効率が低い反面、苛酷な重合条件故、重合熱による水の蒸発のため、得られる樹脂が多孔質となる傾向があり、その様な樹脂は、保水率が低く加圧時に一旦吸収した水が放出されるいわゆるもどり現象を生じるという問題点があり、更に、低分子量物が多く生成するために吸水時にべとつき感が生じるという問題点がある。

又、高濃度の単量体水溶液と触媒の添加方法として、流体の噴射力で混合する方法の提案もあるが、噴射孔付近で単量体が重合し噴射孔を閉塞させる恐れがあり、かつその噴射速度によるノズルの摩耗も懸念され、長期間安定に重合操作を続けることは不可能ではないが、そのためには細心の注意と努力を必要としている。

なお、これらいずれの製造方法であっても、得られた樹脂の吸水速度向上のためには、後架橋、表面処理等を行う必要がある。

「発明が解決しようとする課題」

本発明は、アクリル酸又はアクリル酸塩等の α 、 β - 不飽和カルボン酸又はその塩を主体とする単量体を重合して吸水性ポリマーとする際の上記問題点を解消し、生

産性、作業性に優れ、物性面の優れた吸水性ポリマーが得られる製造方法を提供することにある。

(ロ) 発明の構成

「課題を解決するための手段」

本発明者は、前記の如き実状に鑑み、上記目的を達成すべく、種々検討した結果、単量体水溶液と触媒の混合方法を特定化することにより、連続重合により吸水性ポリマーが極めて生産性よく製造出来、作業性も良いことを見出し、又、その方法に、従来吸水性ポリマーの製造では実質的に行われたことのない加圧重合により、反応系における沸騰を防止しながら連続重合するという方法を併用すれば物性面でも極めて優れた吸水性ポリマーが得られることを見出して、本発明を完成したのである。

即ち、本発明は、 α 、 β - 不飽和カルボン酸又はその塩を主体とする単量体水溶液の重合反応器への供給管中の該単量体水溶液に該単量体水溶液の供給管における流速の0.25～4倍の流速で触媒又は触媒溶液を添加して得られた混合物を重合反応器へ供給して連続重合することとを特徴とする吸水性ポリマーの製造方法及び α 、 β - 不飽和カルボン酸又はその塩を主体とする単量体水溶液の重合反応器への供給管中の該単量体水溶液に該単量体水溶液の供給管における流速の0.25～4倍の流速で触媒又は触媒溶液を添加して得られた混合物を重合反応器へ供給し加圧により水性媒体の沸騰を防止しつつ連続重合することとを特徴とする吸水性ポリマーの製造方法に関するものである。

本発明における α 、 β - 不飽和カルボン酸又はその塩とは、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸等に代表される不飽和カルボン酸又は該カルボン酸のナトリウム、カリウム等の金属塩等のことであり、それらを主体とする単量体水溶液とは、それらの単量体の1種又は2種以上からなるか、それらと他の親水性単量体、例えばアクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-アクリルアミド2-エチルプロパンスルホン酸ソーダ、ジメチルアミノエチルアクリレートの四級塩等のビニル系親水性単量体、架橋構造を導入し得るN、N-メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジアクリレートなどの親水性多官能単量体との水溶液混合体のことである。

もちろん該単量体水溶液として、従来より吸水性ポリマーの製造に用いられている澱粉やセルロース等の添加されているものであっても良い。

本発明にとり好ましい単量体水溶液は、アクリル酸とアクリル酸アルカリ金属塩を20重量%以上含む単量体水溶液であり、アクリル酸とアクリル酸アルカリ金属塩の割合(モル比)が0～80:20～100のものである。尚、アクリル酸とアクリル酸アルカリ金属塩の混合物は、アクリル酸をアルカリ金属塩で部分中和することにより、任意のものが極めて容易に調製され、本発明に用いられ

る。

触媒としては、過硫酸塩、過酸化水素、こはく酸過酸化、 α -ブチルパーオキシマレイン酸などの過酸化物の一種又は二種以上、或いはこれら過酸化物と亜硫酸ソーダ、アスコルビン酸、エリソルビン酸ナトリウムなどの還元剤を組み合わせたレドックス系開始剤およびアゾ化合物などが用いられ、添加量は通常単量体に対して0.05~0.5重量%である。

本発明における、前記単量体水溶液の重合反応器への供給管に該単量体水溶液の供給管における流速の0.25~4 10 倍の流速、好ましくは0.5~2 倍の流速で触媒又は触媒溶液は該単量体水溶液に供給されるのであるが、その供給は、単量体水溶液の供給管及び触媒供給管の孔径を調節することによって、またそれらの濃度を調節することによって容易に行い得る。

単量体水溶液の供給管における流速の0.25倍未満の流速で触媒又は触媒溶液を供給したときは、単量体と触媒の混合が十分に行えず、重合が均一に行われず、均質で優れた性能の吸水性ポリマーが得られず、4 倍を越える 20 流速で供給すると、供給管内に流速やデッドスペースが生じ、供給管内で重合がおこり、供給管の閉塞を招く恐れが非常に大きい。

触媒が前記した様に、酸化剤と還元剤からなるレドックス系の場合、それぞれを上記の様にして添加するのが好ましいが、いずれか一方を単量体に別途添加しておき、残りを上記の様にして添加しても良い。

又、前記 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその塩と併用される架橋構造を導入し得るN,N-メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジアクリレートなどの親水性多官能単量体も触媒と同様に添加するのが好まし 30 い。

重合開始温度については、特に制限はなく、使用する触媒系に応じて設定すれば良く、反応速度が著しく低下しない温度に設定すれば問題はない。

本発明において、加圧により重合時の水性媒体の沸騰を防止する手段を採用する際の加圧圧力は単量体水溶液或いは単量体水溶液と単量体水溶液の重合により生成した重合体を含む反応系（水性溶液）の沸騰、特に水性媒体の沸騰を防止することができる圧力であれば、いかなる圧力であってもよく、加圧により、ゲルも沸騰することなく、均一なゲルを生成し得るが、単量体水溶液濃度及び重合開始温度によって、沸騰時圧力は種々変動するので、それに応じて、沸騰を防止するに足る圧力を適宜設定すれば良いが、一般的には0.5Kg/cm²G以上の加圧下に重合させるのが好ましく、より好ましくは2Kg/cm²G以上の加圧下の重合である。加圧の上限は、得られる吸水性ポリマーの特性によって制限されることはなく、主として製造設備化における経済性および操作の難易性等から定められるものである。

加圧は重合温度が高くなり水性媒体が沸騰するのを防

止するために行われるのであるから、単量体水溶液或いは単量体水溶液と単量体水溶液の重合により生成した重合体を含む反応系（水溶液）の沸騰を押さえる程度で良いが、操作の容易性からは、重合期間中、前記した様に設定された圧力を加えておくのが望ましい。

単量体水溶液の重合は連続的に好ましくは加圧下に行われるが、その際の単量体濃度については、単量体が溶解度の関係から水溶液から析出しない範囲において任意に調整することが出来、それも本発明の特長となるものである。当然、それは析出濃度付近での重合をも可能とするものであり、それは生産効率を最大限に向上させ得るものである。たとえば、アクリル酸の部分中和塩（中和度70%：アクリル酸とアクリル酸塩の混合物）の水に対する溶解度は、常温で48%であり、本発明によれば、その様な濃度での重合反応も可能にするものである。

加圧連続装置の例としては、堅型円筒形の加圧反応槽が挙げられ、各原料は反応器上部より一定量連続的に供給され、重合反応により生じたゲルは同じく連続的に下部より抜き出される。反応器内圧力コントロールは、窒素ガス等の不活性ガス圧および圧力調整弁により行う。

反応器に供給された原料は急速に重合し、約10分で反応温度ピークに達する。生成したゲルは反応により発生した蒸気圧と前記加圧力により、ピストンフローで反応器内を押し出されてゆき、所定の熟成時間経過の後、系外の大気中に排出される。取り出されたゲルは、目的に応じて、細断され、乾燥粉碎される。

「作用」

重合反応を単量体水溶液の重合反応器への供給管に該単量体水溶液の供給管における流速の0.25~4 倍の流速で触媒又は触媒溶液を該単量体水溶液に供給し、得られた混合物を連続重合するという本発明によれば、触媒供給孔での閉塞が発生せず、生産性、作業性よく吸水性ポリマーを製造することが出来る。さらに重合反応を加圧下に且つ連続的に行う、即ち、重合反応時の反応温度における重合反応水溶液の蒸気圧以上に加圧することにより、ゲルの沸騰を押さえ、沸点を気にせずに、高濃度の単量体水溶液でも制御良く連続的に重合反応を進めることが出来又、吸水性ポリマーの均一なゲルを生成することが出来る。更に、加圧下で反応させているので反応完結後ゲルの取り出しも自圧を利用して連続的に容易に取り出すということも出来る。

特に加圧のためとは推定されるが、加圧重合で得られる吸水性ポリマーのゲルは無数の細かい気泡を内包し、吸水性ポリマーの吸水速度を大幅に向上し、かつ、継粉になりにくいものになるという予測しえない優れた性能を有する吸水性ポリマーが得られる。そしてこれは、高濃度重合することにより、より顕著になる。

さらに、連続重合することにより、物性の変動の少ないゲルを生成することが可能となり、吸水能力も優れたゲルを得ることも可能にするものである。

一般に、吸水性ポリマー粉末は、その粒度が細かければ細かい程、表面積が大きくなり、このため吸水速度が向上するが、ある粒度までくると、吸水中に、粒子同志がくっつき合っ、て、継粉になり、これが吸水速度を下げる原因となる。このため、無機系の微粉を表面にコーティングしたり、表面架橋をする等の後処理によって、これを解決しようとしているが、加圧連続重合によれば、このような工程もなくすることが出来る。

「実施例」

実施例 1

アクリル酸35.3部に水22.8部加えて得た水溶液に濃度32%の苛性ソーダ水溶液42部をかきまぜながら加えて中和した。20℃まで冷却し窒素バブリングしたこの水溶液を毎分38.45g (流速0.051m/sec) 連続的に定着ポンプを用いて、表面をフッ素樹脂加工を行った内径100mm、高さ700mmの円筒状の加圧重合反応器に添加し、圧力4Kg/cm²G下で重合させた。尚、前記単量体水溶液の供給管にはメチレンビスアクリルアミド (以下MBAMという) の3.0%水溶液を毎分1.06g (流速0.062m/sec)、過硫酸アンモニウム (以下APSという) の6.56%水溶液を毎分0.5g (流速0.042m/sec)、エリソルビン酸ナトリウム (エルビットN: 商品名藤沢薬品工業株式会社製) の0.328%水溶液を毎分0.5g (流速0.042m/sec) の割合で供給した。

重合反応器の液面を、下部排出口より300mmの位置で保つ様、連続的にゲルを排出させた。排出は、系の加圧のみで容易に行えた。

なお、この混合物は、中和度70%、単量体見掛け濃度48%である。

*

$$\text{飽和倍率} = \frac{\text{吸水後重量}}{\text{粉末試料重量}} \times 100$$

比較例 1

各原料を反応器へ別々に添加する以外は、実施例 1 と同様に重合を行った。

なお、この混合物は中和度70%、単量体見掛け濃度48%である。

生成物は不均一で、白色部と透明部が混在し、表面積の大きなオカラの様であった。

生成物を細断し、120℃の熱風乾燥器中で乾燥し、乾燥物を粉碎して樹脂粉末を得た。この粉末樹脂をふるい分けをし、60～100meshの粒度のものを選別した。

比較例 2

各原料の供給は、ネジ込み式の同一孔径配管材を用いて合流混合し、さらに触媒となるAPSは、上記より小孔径で、配管内の重合を避けるため・滴下管の末端部より10～20mm控えた位置より供給した。単量体水溶液の供給流速に対する各原料水溶液の流速比は、APSが1/80、MBAMが1/800、エルビットNが1/1800であった。上記変更以外は、実施例 1 と同様に重合を行った。

* 系の温度は135℃まで上昇し、約10分間で重合反応が終了した。

得られたゲルは乳白色の弾力のあるゲルであった。

生成物を細断し、120℃の熱風乾燥器中で乾燥し、乾燥物を粉碎して樹脂粉末を得た。この粉末樹脂をふるい分けをし、60～100meshの粒度のものを選別した。

吸水速度の測定 (1)

ガラスフィルター (11G2) と50mlビュレットをゴム管で接続し、0.9%NaCl水溶液を入れ、フィルター下部の空気を十分抜いたのち、フィルター表面が液で滲みる程度に表面をビュレットを上下して合わせる。60～100meshの粒度の粉末試料0.1gを精秤し、これをフィルターに均一になるようばらまき、1分後の吸水量を測定する (以下この方法をCAP法という)。

吸水速度の測定 (2)

100mlビーカーに0.9%NaCl水溶液50ml入れ600rpmでマグネチックスターラーで回転する。これに、60～100meshの粒度の粉末試料2gを入れ、溶液表面が平らになる時間を読む。測定後継粉 (白い固まり) 状態をチェックする (以下この方法を渦巻法という)。

飽和倍率の測定

300mlビーカーに60～100meshの粒度の粉末試料0.1gを精秤し、投入する。これに0.9%NaCl水溶液200ml入れ、マグネチックスターラーで3時間攪拌する。3時間後、100meshの金網マス (70×70×70mm) で濾過し、5分間放置したのち、ペーパータオルで金網の水を拭い、重量測定する。

なお、この混合物は中和度70%、単量体見掛け濃度48%である。

反応開始後10分で供給口が閉塞し、重合を続けることが不可能になった。

出来た一部の生成物を細断し、120℃の熱風乾燥器中で乾燥し、乾燥物を粉碎して樹脂粉末を得た。この粉末樹脂をふるい分けをし、60～100meshの粒度のものを選別した。

実施例 2

アクリル酸22.1部に水33.7部加えて得た水溶液に濃度32%の苛性ソーダ水溶液26.2部をかきまぜながら加えて中和した。20℃まで冷却し窒素バブリングしたこの水溶液を毎分28.24g (流速0.037m/sec) 連続的に定量ポンプを用いて、窒素ガスにより3Kg/cm²Gに加圧された、表面をフッ素樹脂加工を行った内径100mm、高さ700mmの円筒状の加圧重合反応器に滴下し重合させた。尚、前記単量体水溶液の供給管にはMBAMの3.0%水溶液を毎分0.689g (流速0.041m/sec)、APSの5.05%水溶液を毎分0.356g

(流速0.032m/sec)、エルビットNの0.126%水溶液を毎分0.356g(流速0.032m/sec)の割合で供給した。重合反応器の液面を、下部排出口より340mmの位置で保つ様、連続的にゲルを排出させた。

なお、この混合物は、中和度70%、単量体見掛け濃度30%である。

系の温度は90℃まで上昇し、約21分間で重合反応が終了した。

得られたゲルは乳白色の弾力のあるゲルであった。

生成物を細断し、120℃の熱風乾燥器中で乾燥し、乾燥物を粉碎して樹脂粉末を得た。この粉末樹脂をふるい分けをし、60~100meshの粒度のものを選別した。

吸水性能の測定

以上の様にして得た樹脂粉末について吸水性能を測定し第1表にまとめた。

第 1 表

	吸水速度		澱粉の有無	吸水倍率
	CAP法 (g/g)	過巻法 (sec)		
実施例 1	29	5	無	55
比較例 1	1	∞	無	2
比較例 2	24	12	無	38
実施例 2	20	14	無	33

* 第1表で明らかな様に、均一に加圧連続重合したものは、吸水速度が向上し、何等吸水後のゲルに澱粉は発生しない。特に高濃度で加圧重合したものは、後処理を行わなくても、吸水速度が飛躍的に向上する。

(ハ) 発明の効果

本発明は次の様な優れた効果を示す。

1. 連続重合を生産性、作業性よく行うことが出来、吸水性ポリマーを効率よく得ることができる。
2. 高濃度水溶液反応が可能で均一な吸水性ポリマーを得ることができる。
3. 反応熱の除熱装置が不要である。
4. 無数の微細な気泡を有する吸水性ポリマーが得られ、後処理等を行わなくとも吸水速度の速い吸水性ポリマーを得ることができる。
5. ゲルの取り出しが容易に行なえる。
6. 高濃度で重合できるため、乾燥工程が大幅に短縮でき、設備規模もエネルギーコストも押さえられる。
7. 回分式重合方法に比較して、着色が殆ど無い、吸水性の優れたゲルを得ることができる。
- 20 8. 本発明で得られた吸水性ポリマーは、前記した優れた特性の故に、生理用品、おむつ、使い捨て雑巾等の衛生用品や保水剤等の農園芸用品さらには、汚泥の凝固、建材の結露防止、油類の脱水等に用いられて、従来のものよりさらに優れた効果を奏し得る。

*

